

Typen poisto mikrobiologisesti käsitellystä sianlietteestä

Aleksis Kyrö

Maisterintutkielma

Agroteknologia

Helsingin yliopisto

Maataloustieteiden osasto

2020

Tiivistelmä

HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET – UNIVERSITY OF HELSINKI YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET – UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta		Laitos/Institution– Department Maataloustieteiden osasto	
Tekijä/Författare – Author Aleksis Pellervo Kyrö			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Mikrobiologisesti käsitellyn sianlietteen typenpoisto			
Oppiaine / Läroämne – Subject Maataloustieteiden osasto /Agroteknologia			
Työn laji/Arbetets art – Level Maisteritutkielma	Aika/Datum – Month and year 2020	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 40	
<p>Tiivistelmä/Referat – Abstract</p> <p>Sianlietelanta sisältää merkittävän määrän ravinteita, jotka on mahdollista hyödyntää pellon ravinteina. Typenerotukseen sianlietteestä on käytössä useita kemiallisia, fysikaalisia sekä biologisia menetelmiä. Tässä tutkimuksessa rakennettiin mikrobiologisesti käsitellyn sianlietteen ammoniumtypenerotukseen sopiva maatilamittakaavainen laitteisto.</p> <p>Typi erotettiin vastavirtaperiaatteella toimivalla täytekappalekolonnilla. Ammoniumtypi on lietteessä ammonium-ioneina (NH_4^+) ja ammoniakkikaasuna (NH_3). Ammoniakkikaasun osuus lietteessä riippuu lietteen pH:sta ja lämpötilasta. Typenerotuksessa käytettiin pH:n säätelyyn kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ja magnesiumoksidia (MgO). Sianliete ja typenerotuslaitteistoon sisään menevä ilma lämmitettiin 42 C°. Samaa lietettä ajettiin 3000 mm typenerotustornista useaan kertaan ammoniumtypenerotuksen tehostamiseksi. Mikrobiologisesti käsitellyn sianlietteen ammoniumpitoisuus vaihteli 1196 mg/l ja 1569mg/l ja pH 8,4 ja 8,8 välillä. Ammoniumtypenerotustehokkuus vaihteli 26 % ja 62 % prosentin välillä. Laitteisto toimi hyvin ja ammoniumtypen erotus oli mahdollista tutkimuksessa käytetyllä laitteistolla.</p> <p>Laitteiston energiatehokkuutta ja kemikaalien tarvetta tulee tutkia jatkossa tarkemmin, jotta voidaan arvioida laitteen käyttökustannuksia.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Sianliete – käsittely – typenerotus – magnesiumoksidi – kalsiumhydroksidi - ammoniumtypi			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Maataloustieteiden laitos – Viikin Kampuskirjasto			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information Työtä ohjasivat tohtori Anni Alitalo (Luke) sekä professori Laura Alakukku (Helsingin Yliopisto)			

Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Faculty of Agriculture and Forestry		Laitos/Institution– Department Department of Agricultural Sciences	
Tekijä/Författare – Author Aleksis Pellervo Kyrö			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Nitrogen removal from microbiologically treated swine manure			
Oppiaine /Läroämne – Subject Department of Agricultural Sciences / Agrotechnology			
Työn laji/Arbetets art – Level Masters thesis	Aika/Datum – Month and year 2020	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 40	
Tiivistelmä/Referat – Abstract <p>Pig Slurry has a vast amount of basic crop nutrients especially nitrogen and phosphorous. Nitrogen is mainly in ammonia form and can be removed from slurry with different chemical, physical and biological treatments. This study is for researching efficiency of farm scale counterflow ammonia stripping device. Device was fed with microbiologically treated pig slurry.</p> <p>Nitrogen in pig slurry is mainly in ammonia form as ammonium-ions (NH_4^+) or ammonia gas (NH_3). Distribution of ammonia gas in liquid is dependent of pH and temperature. Magnesiumoxide (MgO) and Calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) was used to control pH in the slurry. Influent slurry and air was warmed to 42 C°. Same slurry was treated several times to enhance the removal of ammonia. Microbiologically treated pig slurry consisted total ammonia nitrogen from 1196 mg/l to 1596 mg/l and pH from 8.4 to 8.8. Removal efficiency varied between 26% to 62%. Device was working well during the experiment and ammonia removal can be done in a farm scale with the device.</p> <p>Further research should be done to evaluate the operating costs of ammonia removal stripping tower.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Nitrogen – Removal – Pig Slurry – Air Stripping -Desorption			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Department of Agricultural science – Viikki University library			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information Work was guided by doctor Anni Alitalo (Luke) and professor Laura Alakukku (University of Helsinki)			

Sisällysluettelo

Lyhenteet ja käsitteet	6
1. Johdanto.....	7
2 Katsaus kirjallisuuteen	9
2.1 Sian lietalannan ominaisuuksia.....	9
2.2 Typpi lietteessä	10
2.3 Typenerotusmenetelmiä	10
2.4 Koelaitteen teoria	16
3 Tutkimuksen tavoitteet.....	20
4 Aineisto ja menetelmät.....	21
4.1 Tutkimuksen suorituspaikka ja tutkittu liete	21
4.2 Typenerotuslaitteisto.....	22
4.3 Koejärjestely	24
4.3.1 Kiinteät anturit: lämpötilan ja ilmamäärän mittaus	25
4.3.2 Esikokeet ammoniumsulfaattiliuoksella	25
4.3.3 Kokeet lietteellä	26
4.4 Ammoniumpitoisuuden mittaukset.....	28
4.5 Tulosten käsittely	30
5 Tulokset.....	30
5.1 Esikokeet strippaustornin toimivuuden tarkistamiseksi	30
5.2 Lämpötilan ja ilmamäärän mittaaminen	31
5.3 Kokeet lietteellä	31

6 Tulosten tarkastelu	33
7 Johtopäätökset.....	34
Lähteet	36

Lyhenteet ja käsitteet

COD	kemiallinen hapenkulutus
BOD	biologinen hapen kulutus
KA	kuiva-aine
$(\text{NH}_3)_{\text{KOK}}$	kokonaisammoniumtyppi
N_{tot}	Kokonaistyyppi
NH_3	ammoniakki
NH_4^+	ammonium-ioni
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	ammoniumtyppi
P_{tot}	kokonaisfosfori

1. Johdanto

Sikatalouden keskittyessä yhä suurempiin yksiköihin sikaloiden aiheuttamat ympäristökuormitukset ovat kasvaneet. Vuonna 2018 keskieläinluku oli noin 1900 sikaa per tila ja lietelantaa sikaloista muodostuu 250 000 tonnia vuosittain (Luostarinen 2017).

Ravinne päästöjen lisäksi sikalat aiheuttavat hajuhaittoja lähialueelle. Lietelannan käsittelyyn on kehitetty erilaisia kemiallisia, fysikaalisia ja mikrobiologisia menetelmiä, joilla pyritään vähentämään lannan aiheuttamaa ympäristökuormitusta. Lannan käsittely on suuri kustannuserä eläintiloilla, joten pelloille ajettavan lannan määrän vähentäminen on viljelijöille tärkeää. Lisäksi maassamme vuosittain muodostuvan lannan typpisisältö vastaa noin puolta peltoviljelyssä käytetystä väkilannoitemäärästä (Luonnonvarakeskus 2020).

Typpi ja fosfori ovat pääasiallisia järvien ja merien rehevöitymiseen vaikuttavia ravinteita. Useimmat typen suolat ovat vesiliukoisia ja huuhtoutuvat sen takia helposti vesistöihin. Typpi ja fosfori voidaan erottaa jätevesistä useilla menetelmillä. Teollisuuden ja kaupunkien jätevedet käsitellään yleensä keskitetysti jätevedenpuhdistamoissa (Kajosaari 1981). Sian lietelanta on kuitenkin ominaisuuksiltaan hyvin erilaista verrattuna teollisuuden ja jätevesiin. Sianlietteen kuiva-ainepitoisuus voi olla jopa 30 %, typpipitoisuus 2100 mg/l ja fosforipitoisuus 420 mg/l (Luostarinen 2017). Vuonna 2018 Viikin jätevedenpuhdistamoon tulevan jäteveden typpipitoisuus oli 51 mg/l ja fosforipitoisuus 6,5 mg/l (HSEY 2019.).

Valtioneuvoston asetus talousjätevesienpuhdistuksesta määrittää yhden asukkaan käsittelemättömän jäteveden pitoisuuksiksi biologisena hapenkulutuksena 50 grammaa, kokonaisfosforina 2,2 grammaa ja kokonaistypen määränä 14 grammaa vuorokaudessa (Valtioneuvoston asetus 157/2017). Asetus määrittää myös puhdistuksen tehokkuuden, jonka on oltava vähintään 70 % kokonaisfosforin osalta sekä vähintään 30% kokonaistypen osalta (Valtioneuvoston asetus 157/2017).

Sianlietteen puhdistaminen siten, että erotettu vesi voidaan johtaa vesistöön, vaatii tehokkaan laitteiston. Typeä haihtuu ilmaan ammoniakkinä ja muina typen yhdisteinä eläinsuojissa, varastoinnin aikana sekä levittäessä lietettä pellolle. Mikäli typpi erotetaan jo eläinsuojassa, typen hävikkiä sianlietteessä voidaan vähentää jopa 70 % (Grönroos ym.

1998). Sianlietteen sisältämän typen arvo vuoden 2019 hinnoilla on noin 2 € per kuutiometri lietettä (Luonnonvarakeskus 2019).

Typen erotukseen on käytössä useita erilaisia kemiallisia, fysikaalisia sekä mikrobiologisia menetelmiä (Adam 2019). Typen erottaminen lietelannasta ja edelleen käyttäminen viljelyssä voisi vähentää eläintuotannon kustannuksia ja ympäristölle aiheutuvia haittoja. Työn tavoitteena on tutkia typen poistoa sianlietteestä mikrobiologisen käsittelyn jälkeen erottamalla ammoniakki lietteestä. Työssä tutkitaan erottamisen tehokkuutta edullisella tilakoon laitteistolla. Laitteisto toimii siten, että lietteessä oleva ammoniakkikaasu erotetaan lietteestä ilmaan. Erotusprosessista käytetään nimitystä desorptio ja erotuslaitteistoa kutsutaan typenerotustorniksi.

2 Katsaus kirjallisuuteen

2.1 Sian lietelannan ominaisuuksia

Jäte lasketaan lietteeksi silloin, kun sen kuiva-aine pitoisuus on 30–120 kg/m³ (Kajosaari 1984). Sianliete on sian virtsa ja sonta yhdistettynä. Sianliete sisältää myös sikojen kuivutukseen käytettyä alusmateriaalia, olkea, purua tai turvetta. Alusmateriaalia käytetään sikojen hyvinvoinnin edistämiseksi, sekä kosteuden imeyttämiseksi materiaaliin.

Ruokintatyypistä riippuen lietteen mukana on myös rehutähteitä. Rehutähteet aiheuttavat lisäkuormitusta ravinteiden poistoon. Lisäksi sikaloiden pesuvedet ja yliroiskuva juomavesi valuvat lietekuiliuihin (Luostarinen 2017).

Sianlietteen ominaisuuksiin ja ravinnemäärään vaikuttavat sikalan tyyppi, sikalan rakenne, ruokintatapa ja ravinto (taulukko 1). Euroopassa sianlietteen määrät ovat emakkosikalassa sisältäen porsaiden jätökset 2,7 (Tšekki, Norja) – 4,7 (Englanti, Saksa) tonnia vuodessa eläinpaikkaa kohden ja lihasikalassa 0,8 (Ruotsi, Itävalta) – 1,6 (Englanti, Tsekki, Saksa, Italia, Ruotsi) tonnia vuodessa eläinpaikkaa kohden. (Menzi 2002, Luostarinen 2019).

Taulukko 1. Sian lietelannan ominaisuuksia Euroopassa ja Suomessa (Menzi 2002, Luonnonvarakeskus 2020).

	Kuiva-aine %	N _{tot} g/kg	NH ₄ -N g/kg	P _{tot} g/kg
Keskiarvo	5,2	4,8	3,4	0,91
min	1,9	1,2	1,9	0,13
max	5,2	8,2	6,1	2,18
Suomi (keskiarvo)	3,3	4,7	2,8	0,94

N_{tot}=lietteen kokonaistypen pitoisuus lietteessä, NH₄-N = ammoniumtypen pitoisuus lietteessä,
P_{tot} = kokonaisfosfori lietteessä

Nitraattidirektiivin tavoitteena on ehkäistä ja vähentää lannan sekä muiden lannoitteiden käytöstä, varastoinnista ja käsittelystä sekä eläintuotannosta aiheutuvia päästöjä pintavesiin, pohjavesiin, maaperään ja ilmaan. Nitraattidirektiivin mukaan lantaa ei saa levittää 15.10.-15.4. välisenä aikana (Valtioneuvosto 1250/2014). Tänä aika lanta on varastoitava. Lanta levitetään pelloille keväisin ja syksyisin (Alasuutari 2007). Mikrobiologinen käsittely vähentää lietteen hajuhaittoja sekä kuiva-aine -pitoisuutta (Peltoluukko 2006).

2.2 Typpi lietteessä

Suomessa muodostuvan lannan typpisisältö 73 200 tonnia per vuosi, josta sianlietelannan osuus on 10 700 tonnia (Luostarinen 2019). On arvioitu, että vain 15 % lannan typestä tulee hyväksikäytetyksi peltokasvien typpilannoituksessa (Luostarinen 2011). Mikäli tämä typpi määrä voitaisiin muokata kasveille käyttökelpoiseksi, parantuisi lannan ravinteiden hyväksikäyttö huomattavasti (Heinonen ym. 1992, Luostarinen 2011).

Lietteessä typpi voidaan jakaa neljään eri esiintymismuotoon, orgaaninen typpi, ammoniumtyppi, nitraatti ja nitriitti (Merkel 1981). Yleisesti lietteen typpi jaetaan kuitenkin liukoiseen tyypeen ja kokonaistyypeen. Suomen normilanta -hankkeesta lasketun tiedon mukaan suomalaisen sianlietelannan typestä on keskimäärin 60 % liukoisessa muodossa (Luostarinen 2019).

Typhen lannoitusvaikutus jakautuu usealle vuodelle, sillä eri typhen muodot vapautuvat eri nopeudella kasveille (Luostarinen 2011). Sian lietelannan liukoinen typpi on pääosin ammoniumtyyppinä (Luostarinen 2019). Tässä työssä pyritään lietteestä erottamaan ammoniumtyppi. Ammoniumtyppi on vesiliukoinen ja suoraan kasveille käyttökelpoinen typhen muoto.

2.3 Typenerotusmenetelmiä

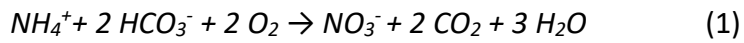
Vedenpuhdistamoissa ja teollisuuden jätevesien käsittelyssä on käytössä useita typenpoistomenetelmiä (taulukko 2). Yleisimpänä menetelmänä jäteveden puhdistamoilla on käytössä nitrifikaatio- denitrifikaatioprosessi, koska se on yksinkertainen ja edullinen prosessi (Kajosaari 1981). Käytössä on myös erilaisia suodatusmenetelmiä ja sähkökemiallisia menetelmiä (Lei 2007, Chen 2003). Prosessit ovat käytössä jätevesien puhdistuksessa, mutta niiden käyttö maataloudessa on harvinaisempaa. Tässä työssä typenerotuksella tarkoitetaan ammoniumtypen erotusta.

Taulukko 2. Jätevesien käsittelyssä käytettäviä typenpoistomenetelmiä (Luostarinen 2011, Adam ym. 2019).

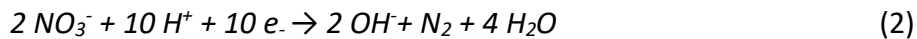
Menetelmä	Kuvaus	Erotusteho
Nitrifikaatio-Denitrifikaatio	Biologinen menetelmä, jossa mikrobien avulla ammoniumtyppi muutetaan molekyyliseksi hapeksi	yli 90 %
Desorptio eli ammoniakkin strippaus	Fysikaalis-kemiallinen yksikköoperaatio, jossa ammoniumtyppi poistetaan nesteestä ammoniakkipääasuna	yli 90 %
Flotaatio	Fysikaalis-kemiallinen yksikköoperaatio, jossa ammoniumtyppi poistetaan saostamalla se vaahdoksi, joka voidaan kuoria nesteen pinnalta pois	yli 90 %
Kalvotekniikat	Fysikaalinen yksikköoperaatio, jossa ammoniumtyypimolekyylit poistetaan nesteestä puoliläpäisevän kalvon avulla	yli 90 %
Sähkökemiallinen	Sähkökemiallinen yksikköoperaatio, jossa elektrodien avulla muutetaan ammoniumtyppi molekyylitypeksi sähkövirran avulla	yli 90 %

2.3.1 Nitrifikaatio-Denitrifikaatio

Nitrifikaatio-denitrifikaatio prosesi on yksinkertainen jätevedenpuhdistamoissa käytössä oleva typenpoistomenetelmä. Nitrifikaatio, jossa ammonium hapettuu nitriitiksi *Nitrosomas*-bakteerien vaikutuksesta ja nitriitti hapettuu nitraatiksi *Nitrobacter*-bakteerien vaikutuksesta (kaava 1)



Denitrifikaatio, jossa nitraattityppi pelkistyy molekulaariseksi typeksi (kaava 2).



Denitrifikaatio vaatii anaerobiset olosuhteet, jolloin reaktioon osallistuvat bakteerit käyttävät hapen puuttuessa nitraattia, nitriittiä tai typen oksideja. Nitrifikaatio-denitrifikaatio-prosessia pyritään bakteerien avulla muuttamaan lietteessä oleva ammoniumtyppi molekulääriseksi typpikaasuksi, jolloin se palaa ilmakehään (Bohn 2001). Osa lietteessä olevasta typestä voi haihtua myös ammoniakkina ilmakehään prosessin aikana. Erilaiset maasuodattimet voivat toimia nitrifikaatio-denitrifikaatioreaktoreina. Nitrifikaatio-denitrifikaatio on varsin kustannustehokas typenpoisto menetelmä, haittapuolena on typen häviäminen takaisin ilmakehään (Merkel 1981, Lei 2007).

2.3.2 Typen erotus kalvomenetelmällä

Kalvomenetelmiä käytetään vedenpuhdistukseen jätevesilaitoksissa sekä kohteissa, joissa jätevesi ei sisällä suuria määriä kiintoainetta. Kalvoerotuksessa käytetään puoliläpäiseviä kalvoja, jotka toimivat väliaineena nesteen ja kaasun välissä. Myös liukoinen ainesosa kulkeutuu kalvon lävitse konsentraatioeron vuoksi ja puhdas vesi saadaan erotettua lietteestä (Ding ym. 2006). Kalvomenetelmät voidaan jakaa kalvon huokoisuuden mukaan: mikrosuodatukseen, ultrasuodatukseen, nanosuodatukseen ja käänteiseen osmoosiin, kalvotekniikoiden erotuskyky kuvattu taulukossa 3 (Adam ym. 2019)

Taulukko 3. Ammoniumtypenerotukseen käytettyjen kalvomenetelmien ominaisuuksia (Adam 2019).

Menetelmä	Mikrosuodatus	Ultrasuodatus	Nanosuodatus	Käänteisosmoosi
Kalvon				
huokoskoko (µm)	1–0,01	0,01–0,001	0,001–0,0001	0,0001>
Erottelukyky	Saviaines, bakteeri, virukset,	Proteiinit, tärkkelys, virukset, orgaaninen aines, rasvat	Hiilihydraatit, kasvinsuojeluaineet, BOD, COD, orgaaninen aines	Metallien ionit, hapot, veden suolat, aminohapot, COD, BOD

BOD = biologinen hapenkulutus; COD = kemiallinen hapenkulutus

Kalvomenetelmistä käänteisosmoosia voidaan käyttää typen erottamiseen sianlietteestä, mutta liete on kuitenkin esikäsiteltävä ennen kalvoerotusta (Masse ym. 2007).

Kalvoerotuksen suurin ongelma on kalvojen korkea hinta ja niiden vaatima suuri huollon tarve. Kalvot ovat erittäin herkkiä likaantumaan, joten niitä on puhdistettava usein (Adam ym. 2019).

2.3.3 Typen sähkökemiallinen erottelu

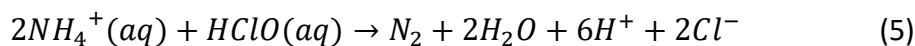
Typen sähkökemiallista erotusta käytetään pienmuotoisissa likaisen veden puhdistusoperaatioissa. Typen sähkökemiallinen erotus perustuu hapetus-pelkistysreaktioon. Ammonium-ionit on mahdollista hajottaa epäsuoralla hapettamisella (Lei 2007). Epäsuorassa hapettamisessa vesiliuokseen lisätään kloridi-ioneja (Cl^-) ja johdetaan sähkövirta, jolloin katodilla syntyy kloorikaasua (Cl_2) (kaava 3)



Kloori reagoi veden kanssa muodostaen vetykloridia ja hypokloorihappoa (kaava 4).



Hypokloorihapoke hapettaa ammoniumtypen typpikaasuksi (kaava 5) (Cabeza ym. 2007).



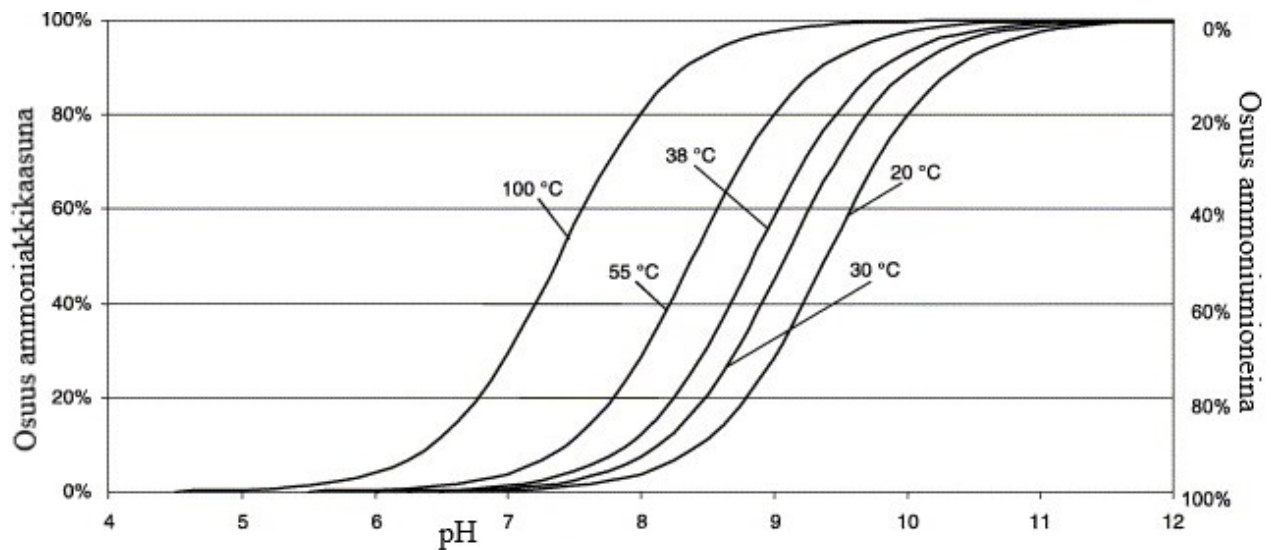
Ammoniumtyyppi voidaan hapetta myös suorasti käyttämällä titaani (Ti)- tai titaani-platina (Ti/Pt)-pohjaisia elektrodeja, mutta suora ammoniumtypen hapetus on hyvin hidasta (Li ja Liu 2009). Ammoniumtyyppi voidaan sähkökemiallisesti poistaa kokonaan lietteestä. Typeä hapettaessa syntyy kuitenkin myös muita typen hapetusasteita, jotka ovat haitallisia kasvihuonekaasuja (Lei ja Maekawa 2007)

2.3.4 Typen erotus desorptiomenetelmällä

Desorptiomenetelmää käytetään sekä vedenpuhdistamoilla, että teollisuudessa erottamaan ammoniumtyyppi vedestä tai muusta nestejakeesta ammoniakkina. Desorptio on yksikköoperaatio, jossa vähennetään kaasun pitoisuutta nestefaasissa siirtämällä se kaasufaasiin (Sinnot 2005). Riittävän korkea pH on tarpeen typen erottamiselle lietteestä, jolloin suuri osa lietteessä olevasta tyypestä on ammoniakkina (Zhang 2012).

Ammoniumtyyppi on lietteessä ammonium-ioneina sekä ammoniakkina. Mitä korkeampi on lietteen pH, sitä enemmän ammoniumtypestä on ammoniakkikaasuna (kuva 1 Fricke (2007)). Tehokkuuteen vaikuttavia suureita ovat lämpötila, lietteen pH, nesteen ja ilman suhde (USEPA 2000). Laite erottaa lietteestä ammoniakkikaasun, jolloin mitä enemmän

ammoniumtypestä on ammoniakkikaasuna, sitä enemmän sitä on teoriassa mahdollisuus erottaa.



Kuva 1. Veteen liuenneen ammoniakkikaasun ja ammonium-ionien osuudet pH:n suhteen eri lämpötiloissa (Fricke 2007).

Desorptiomenetelmää käytettäessä on rakennettava laitteisto, jolla saadaan suuri rajapinta nesteen ja ilman välille, jotta desorptio olisi riittävän tehokasta. Strippaus on käytössä oleva typenpoistomenetelmä ja sillä voidaan puhdistaa suuria määriä nestettä (Sinnot 2005).

Erotuslaitteistot ovat useimmiten joko tätekappale- tai pohjakolonnilaitteita ja muodoltaan tornimaisia. Molempien laitteistojen erotuskyky on hyvä. Yleisesti erot voidaan jakaa siten, että tätekappalekolonni on edullisempi, jos: tarvitaan pieni kaasun painehäviö (alipaine), käsiteltävät aineet ovat syövyttäviä, kolonnin halkaisija on pieni (alle 100 cm), tarvitaan lyhyt nesteen viipymä kolonnissa tai neste on helposti vaahtoavaa. Pohjakolonni on parempi, jos nestekuorma on suuri, jos nestekuorma vaihtelee paljon, jos erotusteho vaatii korkean tornin tai kolonni vaatii usein puhdistamista (USEPA 2000.)

2.3.5 Ultraäänikäsittely

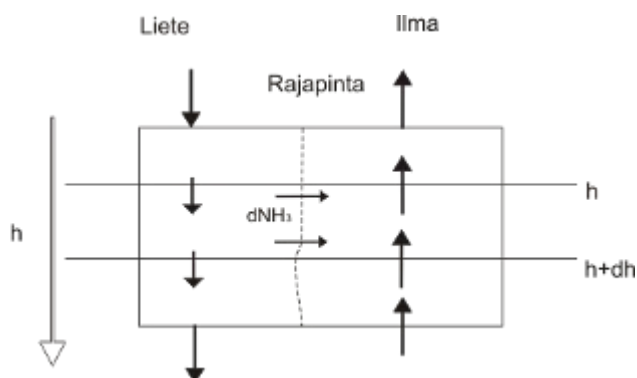
Sian lietteen typen poistoon on olemassa myös koeasteella olevia menetelmiä, kuten ultraäänen käyttö. Ultraäänikäsittely synnyttää pieniä kuplia, jotka hajotessaan muodostavat paine- ja lämpötilaeroja lietteeseen. Ilmiötä kutsutaan kavitaatioksi (Foladori ym. 2007.) Nesteessä oleva ammoniakki haihtuu kavitaatiossa syntyneen kuplan sisään, jossa korkea lämpötila ja paine hajottaa sen alkuainetypeksi ja vedyksi (kaava 6) (Wang ym. 2008).



2.4 Koelaitteen teoria

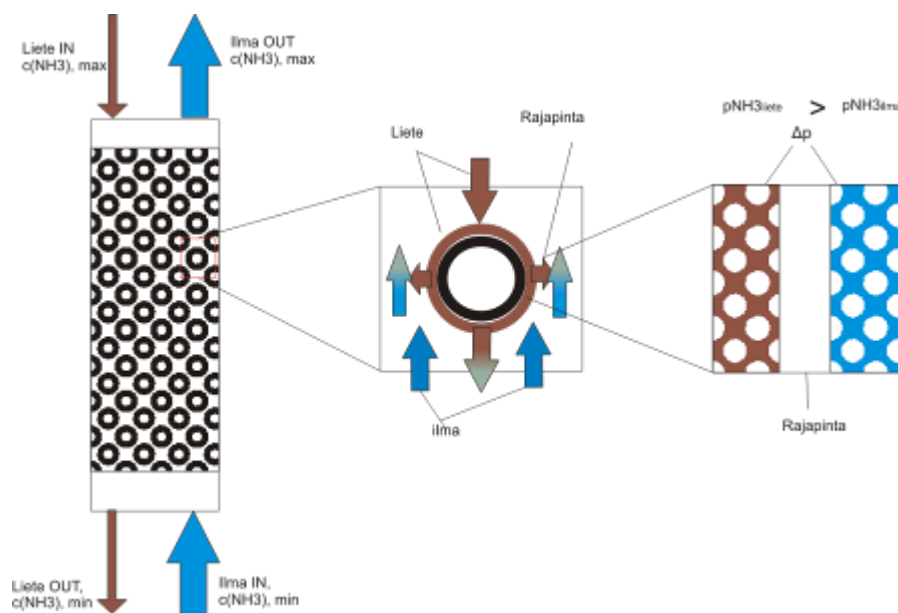
Hankkeessa rakennettiin koelaitte, jolla erotettiin ammoniumtyppi mikrobiologisesti käsitellystä sianlietteestä. Koelaitte toimii desorptiomenetelmällä, koska typpi on lietteessä lähinnä ammonium-muodossa. Nesteessä ammoniumtyppi on joko ammonium-ioneina tai ammoniakkikaasuna. Nesteen lämpötila ja pH-arvo vaikuttavat siihen, kuinka suuri osa ammoniumtyypestä on ammonium-ioneina ja ammoniakkikaasuna (Bonmati 2002).

Erotuksessa typpi siirretään nestefaasista (liete), kaasufaasiin (ilma) (kuva 2). Jotta erotus on mahdollista: on faasien oltava toistensa kanssa kosketuksissa sekä faaseilla oltava eri ammoniakkipitoisuudet. Erotusprosessia kutsutaan desorptioksi (Sinnot 2005).



Kuva 2. Ammoniakin erotus vastavirtaperiaatteella (Sinnot 2005). Kuvassa h = on rajapinnan korkeus dh = korkeuden muutos, $d\text{NH}_3$ = ammoniakkipitoisuuden muutos. Ammoniakin pitoisuus on verrannollinen tornin korkeuteen.

Tutkimuksessa käytetty typenerotuslaitteisto oli tätekappalekolonni. Laite toimi vastavirtaperiaatteella (kuva 2). Vastavirtaperiaatteella toimivassa laitteistossa ilma ja liete kulkevat tornissa eri suuntiin, ilma alhaalta ylös ja liete ylhäältä alas (Usepa 2000). Lietteen ammoniakkipitoisuus oli suurin silloin, kun liete tuli sisään torniin eli tornin yläpäässä. Torni oli täytetty täyteaineella, joka hidasti nesteen kulkemista tornin läpi ja lisäsi nestekerroksen pinta-alaa typenerotustornissa (Sinnot 2005, kuva 3).



Kuva 3. Rajapinnan periaate lisää tähän Liete kulkee tätekappalekolonnissa painovoimaisesti alaspäin. Puhdas ilma puhalletaan koneellisesti ylöspäin. Laitteiston sisällä olevat kappaleet mahdollistavat suuren rajapinnan nesteen ja ilman välille. Nesteessä oleva kaasu siirtyy rajapinnalta ilmaan (Sinnot 2005).

Lietteessä oleva ammoniakkikaasu siirtyy ilmaan. Siirtyminen johtuu lietteessä olevan ammoniakin ja ilmassa olevan ammoniakin paine-erolla (Bonmati 2002). Ammoniaki pyrkii poistumaan nesteestä, kunnes nesteessä ja ilmassa olevan ammoniakkikaasun välillä ei enää ole paine-eroa. Jos rajapinnalle siirtyy koko ajan puhdasta ilmaa, jatkuu ammoniakin erottuminen. Erotuslaitteen täyteaineen olisi siksi mahdollistettava suuri rajapinta nesteen ja ilman väliin (kuva 3). Ammoniakin ja ammoniumionien osuus vesiliuoksessa riippuu liuoksen pH-arvosta ja lämpötilasta. Ammoniakin ja ammoniumionien osuus voidaan laskea seuraavasti (kaava 7):

Reaktioyhtälö:



Tämän reaktion tasapainovakion lauseke on (kaava 8):

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}, \text{ jossa} \quad (8)$$

[] = molaarisia konsentraatioita

K_b = tasapainovakio

Tasapainovakio on riippuvainen nesteen lämpötilasta ja pH-arvosta. Sian lietteessä tasapainovakio on pienempi kuin puhtaassa vedessä, koska sianlietteessä on useita liuenneita aineita (kaava 9, Zhang 1994):

$$K_b = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = 0,2 \times 10^{(0,0897 - (2729/T + 273))}, \text{ jossa} \quad (9)$$

[] = molaarisia konsentraatioita

K_b = Tasapainvakio

T = Lämpötila [C°]

Kun lausekkeeseen sisällytetään pH:n lauseke $pH = -\log[H^+]$ voidaan ammonium-ionien osuus sianlietteessä laskea kaavalla (kaava 10, Bonmati 2002):

$$F = \frac{10^{pH}}{10^{pH} + 5 \times 10^{(0,0897 + (2729/T + 273))}}, \text{ jossa} \quad (10)$$

F = Ioni-muodossa olevan ammoniakin osuus ammoniumtipestä

T = lämpötila [C°]

pH= lietteen pH

Kaavalla (10) saadulla tuloksella voidaan laskea ammoniakkin konsentraatio lietteessä.

Ammoniakin siirtyminen nesteestä perustuu Henryn lakiin. Henryn lain mukaan kaasumäärä, joka poistuu tietyistä määrästä nestettä, on suoraan verrannollinen liuoksen yläpuolella olevan kaasun osapaineeseen (kaava 11, Bonmati 2002).

$$p = kc, \text{ jossa} \quad (11)$$

p = aineen osapaine [Pa]

c = aineen konsentraatio [mol/m³]

k = Henryn vakio [Pa/m³/mol]

Ainevirta liuoksen ja ilman välillä voidaan määrittää Henryn vakion välillä (kaava 12, Bonmati 2002)

$$q_{NH_3} = k(p_{liete} - p_{ilma}), \text{ jossa} \quad (12)$$

q_{NH_3} = ammoniakkin ainevirta lietteestä (mol/s)

k = aineen siirtymiskerroin

p_{liete} = ammoniakkin (Pa)

p_{ilma} = ammoniakkin (Pa)

3 Tutkimuksen tavoitteet

Tutkimuksessa selvitettiin mikrobiologisesti käsitellyn sianlietteen ammoniumtypen erotusta maatilakokoon mitoitettulla erotustornilla. Hypoteesin mukaan mikrobiologinen käsittely muuttaa sianlietteen ominaisuuksia siten, että erotus on mahdollista tehokkaasti ja taloudellisesti tilamittakaavassa. Tutkimuksen tavoitteet olivat:

1. rakentaa ja testata täytekappalekolonnitekniikalla toimiva typenerotuslaitteisto.
Tarkoitus oli käyttää mahdollisimman yksinkertaista ja toimintavarmaa teknologiaa.
2. selvittää rakennetun typenerotuslaitteiston kyky poistaa ammoniumtyppeä sulfaattiliuoksesta ja mikrobiologisesti käsitellystä sianlietelannasta
3. Mitata laitteen tehokuutteen vaikuttavia parametreja

4 Aineisto ja menetelmät

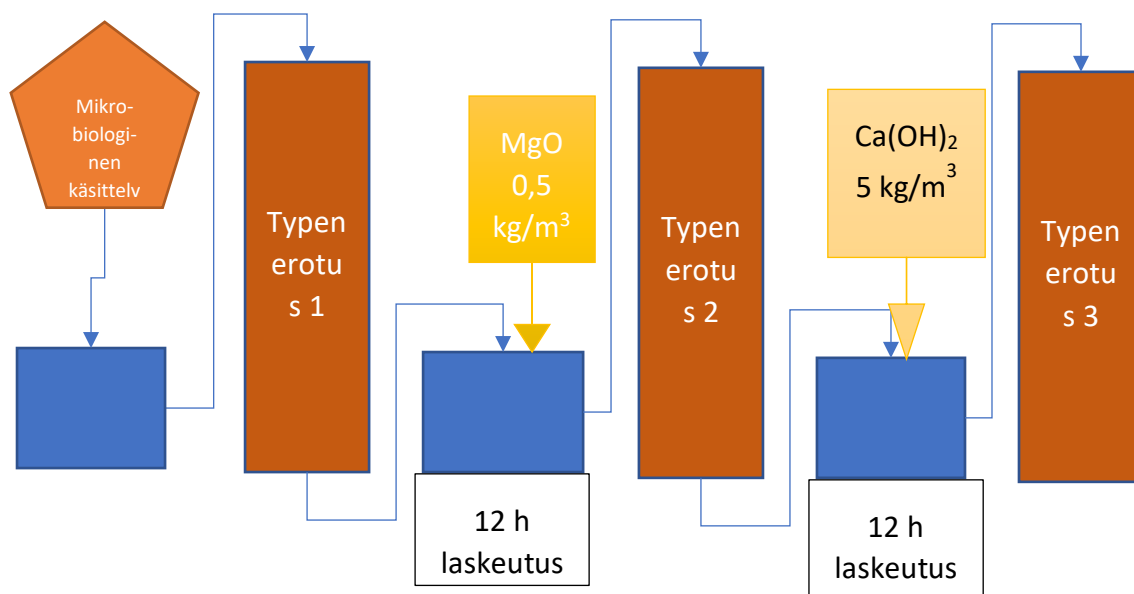
4.1 Tutkimuksen suorituspaikka ja tutkittu liete

Kokeissa käytettiin emakkosikalan lietelantaa. Emakkosikala sijaitsi Hämeessä ja emakoita sikalassa oli keskimäärin 45. Kokeet toteutettiin Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskuksessa (MTT, nyk. Luonnonvarakeskus, Luke) Minkiössä, johon avattiin tammikuussa 2007 tutkimuslaboratorio. Lietelanta tuotiin sikalasta laboratorioon 1000 litran säiliöissä 700 litran erissä. Lietteen kokonaistyyppipitoisuus vaihteli välillä 1200–1700 mg/l.

Lietteen käsiteltiin koelaboratoriossa mikrobiologisesti hajuttomaksi (Alitalo 2015). Lietteen viipymä mikrobiologisessa hajunpoistoprosessissa vaihteli viidestä seitsemään vuorokauteen. Hajunpoistoprosessin jälkeen 700 litran liete-erä pumpattiin typenerotustorniin. Typenerotus tehtiin kolmessa vaiheessa (kuva 4).

Ensimmäisessä vaiheessa liete kävi läpi typenerotusprosessin ilman lisättyjä kemikaaleja. Ensimmäisen vaiheen jälkeen liete kerättiin 700 litran säiliöön, jossa lietteeseen lisättiin 0,5 kg/m³ eli yhteensä 350 g magnesiumoksidia (MgO), jonka tarkoituksena oli nostaa lietteen pH sekä saostaa lietteestä fosfori (P) ammoniumfosfaatiksi (MgNH₄PO₄·6H₂O). Jauheinen magnesiumoksidi sekoitettiin ensin 7 litraan lietettä 10 litran vetoisessa ämpärissä. Tämän jälkeen MgO-liete-liuos kaadettiin 700 litran astiaan, jossa oli lapasekoitin. Lietettä hämmennettiin lapasekoittimella 30 min, jonka jälkeen lietteen annettiin laskeutua yön yli. 12 h laskeuttamisen jälkeen liete pumpattiin typenerotusprosessiin. Jotta typenerotustorniin ei kulkeutuisi suurta määrää ammoniumfosfaattia, pumpattiin saostettu liete typenerotusprosessiin säiliön pinnalta. Toisen vaiheen jälkeen liete kerättiin 700 l säiliöön.

Kolmannessa vaiheessa lietteeseen lisättiin 5 kg/m³ eli yhteensä 3,5 kg kalsiumhydroksidia (Ca(OH)₂). Jauheinen kalsiumhydroksidi lisättiin lietteeseen ja sekoitettiin lapasekoittimella 30 min, annettiin laskeutua yön yli. 12 tunnin laskeuttamisen jälkeen liete pumpattiin typenerotusprosessiin. Prosessin vaiheet on kuvattu kuvassa 4.



Kuva 4. Ammoniumtypenerotus prosessi. 1. Erotus tehtiin heti mikrobiologisen käsittelyn jälkeen. 2. Erotus tehtiin ensimmäisestä erotuksesta tulleella lietteellä, johon oli lisätty 0,5 kg/m³ magnesiumoksidia. 3. erotus tehtiin toisesta erotuksesta tulleella lietteellä ja siihen lisättiin 5 kg/m³ kalsiumhydroksidia

4.2 Typenerotuslaitteisto

Tutkimuslaboratorioon rakennettiin koetta varten typenerotuslaitteisto (kuva 5). Typen erotuslaitteisto rakennettiin USEPA:n (2000) ohjeiden mukaisesti lukuun ottamatta tornin korkeutta, joka ohjeessa oli 9000 mm ja rakennetussa laitteessa 3000 mm. Laitteisto toimi vastavirtaperiaatteella, jossa neste valui ylhäältä alas ja ilma puhallettiin alhaalta ylös.

Laite rakennettiin 400 mm sisähalkaisijaltaan olevasta polyeteenimuoviputkesta, jonka pituus oli 3 m. Laite eristettiin PAROC 50 mm paksuisella päällystetyllä kivivillalamellimatolla, lämmöneristävyyden parantamiseksi. Laitteen täyteaineena käytettiin muovisia Rauschert HiFlow Ring -tätekappaleita, jotka olivat kokoa 50-6 (kuva 5)(www.rvtpe.com).

Nesteenjakolaite rakennettiin PVC-putkesta, jonka halkaisija oli 30 mm. Nesteenjakolaitteen periaate oli, että se jakaisi lietteen tai ammoniumsulfaattiliuoksen mahdollisimman tasaisesti koko tornin alalle. Lieite tai ammoniumsulfaattiliuos pumpattiin torniin letkupumpulla (Pm A6 Delasco, Counsil BVluff, IA), jota ohjattiin elektronisella taajuusmuuntimella. Nestevirtaa voitiin säätää lineaarisesti 0–0,75 l/min välillä. Nestevirta mitattiin mittalasilla ja sekuntikellolla. Nestevirran oletettiin pysyvän vakiona kokeen ajan.

Nesteen ja ilman lämmittämiseen käytettiin normaalia kiertovesijärjestelmää, jossa kiertävän veden lämpötilaa voitiin säätää 30–80 °C välillä. Ilman lämmittämiseen käytettiin kennolämmönvaihdinta (Alfa-Laval ACH18-18H-F, 28kW). Neste-neste-lämmönvaihtimella lämmitettiin sisään menevä neste. Ilma ja neste lämmitettiin samalla kiertovedellä.

4.3 Koejärjestely

Kokeet tehtiin 26.3.2007 ja 1.8.2007 välisenä aikana. Ensin tehtiin esikokeita puhtaalla ammoniumsulfaattiliuoksella. Esikokeitten jälkeen kokeet tehtiin mikrobiologisesti käsitellyllä sianlietteellä. Jokainen koe aloitettiin käynnistämällä lämmityslaitte, nestettä erotuslaitteistoon kuljettava pumppu sekä ilmapuhallin. Lämmityslaitteen termostaatti asetettiin 50 °C lämpötilaan kaikissa paitsi ilman lämmitystä tehdyissä kokeissa. Ilman virtausmäärä tarkistettiin ilmapuhallinmittarista ja asetettiin 20 m³/h. Nestevirtaukseksi määriteltiin 20 litraa tunnissa, nestevirta mitattiin sekuntikellolla minuutin ajan (Seiko S063) ja mitta-astialla (Happowa Oy). Nesteen virtaus säädettiin 0,3 litraan minuutissa. Laitteiston annettiin olla toiminnassa 30 minuuttia, jonka aikana tarkistettiin laitteen toimivuus. Tämän jälkeen aloitettiin ammoniumtypen mittaukset.

Tornin sisälle menevän lietteen määrä säädettiin siten, että tornin läpi virtasi 500 litraa lietettä vuorokaudessa. Kokeissa käytettiin ilman ja lietteen suhdetta 1:1000. Koesarjoja tehtiin yhteensä 4. Jokainen koesarja sisälsi 3-5 erotuskoetta ja jokainen erotuskoe kesti vuorokauden ajan. Jokaisesta erotuskokeesta otettiin vähintään 5 lietenäytettä sekä sisään että ulos tulevasta lietteestä. Näytteet analysoitiin ammoniummittauksissa kerrotulla menetelmällä. Kokeissa lieite ajettiin sellaisenaan, siihen lisättiin magnesiumoksidia (MgO)

tai kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Kemikaaleja käytettiin lietteen pH:n nostoon ja käytetyt määrät olivat 0,5 kg/m³ magnesiumhydroksidia ja 5 kg/m³ kalsiumhydroksidia.

4.3.1 Kiinteät anturit: lämpötilan ja ilmamäärän mittaus

Lämpötila mitattiin typenerotuslaitteeseen sisään menevästä ilmasta poraamalla ilmakehään reikä ja asettamalla lämpötila-anturi (100 100 Ohms @ 0°C) to IEC 751, välillä -50°C +200°C, Lufft, Santa Barbara, CA) keskelle putkea. Sisään menevän nesteen lietteen lämpötila mitattiin asentamalla anturi lietteen syöttöputken sisään. Typenerotustornin lämpötila mitattiin keskeltä typenerotustornia poraamalla reikä typenerotustornin seinään 1500 mm korkeudella tornin pohjalta mitattuna ja asentamalla reikään lämpötila-anturi. Typenerotustorniin sisään menevä ilmamäärä mitattiin Halton MSD100 mittasiivellä ja siihen asennetulla paineanturilla (Huba Control 679, -1 ... 1 mbar, 0...10V, < 0.5% fs). Anturin mittaama signaali tallennettiin tiedonkeruulaitteeseen (Squirrel sq1600, Grant instruments). Tiedonkeruulaite asetettiin tallentamaan arvot 15 minuutin välein. Ilmamäärän mittaus paine-ero anturilla tuotti jänniteviestin 0...12 V, jänniteviesti muutettiin (kaava 13), ilma virtaukseksi litraa/s. Ilmanvirtauksen jänniteviesti vaihteli välillä 7...8 voltia.

$$Q_{\text{ilma}} (\text{l/s}) = 7,13 \sqrt{[V]}, \text{ jossa} \quad (13)$$

Q_{ilma} , on ilmanvirtaus (litraa/s)

[V], on paine-eroanturin jänniteviesti

Tiedonkeruulaite tallensi paineanturin sekä lämpötila-anturien antamat arvot mittausajan (15 minuuttia) keskiarvona. Tämä tallennustapa valittiin, koska typenerotuslaitteisto pyrittiin vakioimaan eikä typenerotuslaitteistoon tehty nopeita muutoksia. Lisäksi esikokeissa todettiin typenerotustornintornin sisälämpötilan vakioituvan noin kahdessa tunnissa.

4.3.2 Esikokeet ammoniumsulfaattiliuoksella

Esikokeiden tarkoituksena oli tarkistaa typenerotulaitteen toimintaa ja tehdä tarvittaessa muutoksia laitteen toimintaan. Ensin torni testattiin puhtaalla ammoniumsulfaattiliuoksella. Liuos tehtiin sadan litran erissä lisäämällä vesijohtoveteen ammoniumsulfaattia ja samalla sekoittamalla. Liuosten kokonaistyyppipitoisuudet olivat 500 mg/l, 1000 mg/l, 1500 mg/l ja 2000 mg/l. Ennen typenerotustorniin ajoa liuokseen lisättiin natriumhydroksidia (NaOH) pH:n nostamiseksi kymmeneen. Ammoniumhydroksidiliuos ja typenerotustorniin menevä ilma lämmitettiin 40 °C lämpötilaan. Lukuun ottamatta yhtä 1000 mg/l kokonaistyyppipitoisuudella tehtyä esikoetta, jossa torniin menevää nestettä ja ilmaa ei lämmitetty. Esikokeissa testattiin lämpötilaa sekä erilaisia neste/ilma-suhteita. Laitteistoa paranneltiin ammoniumsulfaattikokeiden aikana, mutta varsinaisissa kokeissa typenerotustorniin ei tehty teknisiä muutoksia. Ammoniumpitoisuudet mitattiin 2-6 kertaa yhden erotuskokeen aikana.

4.3.3 Kokeet lietteellä

Ammoniumsulfaattiliuoksella tehtyjen esikokeiden jälkeen aloitettiin kokeet mikrobiologisesti käsitellyllä sianlietteellä. Usepan ohjeistuksen perusteella sekä valmistajan suosituksen mukaan tornin korkeuden olisi pitänyt olla 9m, jotta ammoniumtyppi voitaisiin kokonaan poistaa. Tutkimustilan korkeus ei sallinut sitä, joten sama liete ajettiin tornista läpi useaan kertaan. Ajon jälkeen lietteen pH laski ja erotus ei olisi ollut tehokasta ilman pH:n nostoa. PH:n nostoon päätettiin käyttää magnesiumoksidia, sen edullisuuden sekä fosforia saostavan vaikutuksen vuoksi. Fosfori ja magnesium muodostavat yhdessä ammoniumtyypen kanssa magnesium-ammoniumfosfaattia (MgNH_4PO_4). Ennen viimeistä ajoa lisättiin lietteeseen kalsiumhydroksidia pH:n nostamiseksi. Kokeen aikana sisään ja ulostulevasta lietteestä otettiin näyte tunnin välein. Näytteistä mitattiin ammoniumtyppipitoisuus heti näytteenoton jälkeen. Koesarjoja tehtiin neljä. Jokaisen koesarjan aikana tornin läpi ajettiin samaa lietettä useamman kerran. Koesarjojen kemikaalit on esitetty taulukossa 4. Ensimmäisessä koesarjassa liete ajettiin tornin läpi kolme kertaa. Ennen jokaista typenerotusta lisättiin lietteeseen magnesiumoksidia 2kg/m³. Toisessa koesarjassa ensimmäiseen erotukseen liete ajettiin ilman kemikaaleja. Toiseen ja kolmanteen

erotukseen lisättiin magnesiumoksidia $0,5 \text{ kg/m}^3$. Kolmannen erotuksen jälkeen tehtiin vielä yksi 100 litran koe, jossa ennen typenerotusta lietteeseen lisättiin $7,5 \text{ kg/m}^3$ kalsiumhydroksidia. Kolmannessa koesarjassa tehtiin neljä typenerotusta. Ennen ensimmäistä typenerotusta lietteeseen lisättiin 1 kg/m^3 magnesiumoksidia. Toisen, kolmannen ja neljännen typenerotuksen väleillä lietteeseen lisättiin 1 kg/m^3 magnesiumoksidia ja 5 kg/m^3 kalsiumhydroksidia. Neljäs koesarja sisälsi kaksi typenerotusta. Ensimmäisessä typenerotuksessa ei käytetty kemikaaleja. Ennen toista typenerotusta lisättiin 1 kg/m^3 kalsiumhydroksidia.

Taulukko 4. Koesarjoissa käytetyt kemikaalit ja niiden määrät.

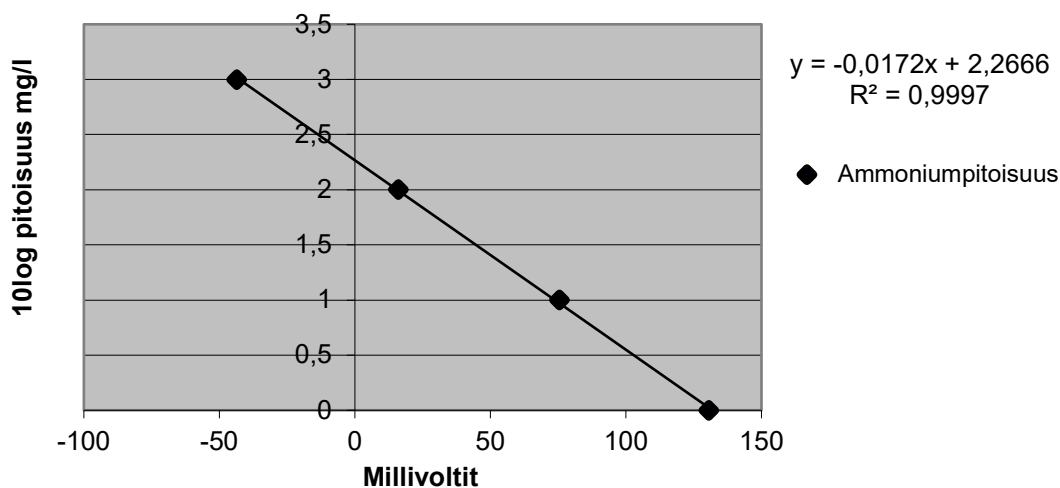
Koesarja	Koe	Kemikaali	kg/m ³
1	1	MgO	2
	2	MgO	2
	3	MgO	2
2	1	Ei	Ei
	2	MgO	0,5
	3	MgO	0,5
	4	MgO	0,5
	4	Ca(OH) ₂	7,5
3	1	MgO	1
	2	MgO	1
	2	Ca(OH) ₂	5
	3	MgO	1
	3	Ca(OH) ₂	5
	4	MgO	1
	4	Ca(OH) ₂	5
	5	MgO	1
	5	Ca(OH) ₂	5
4	1	Ei	Ei
	2	Ca(OH) ₂	1

4.4 Ammoniumpitoisuuden mittaukset

Ammoniumtyppipitoisuuden määrittämiseksi typenerotusprosessista otettiin ajon aikana lietenäyte 60 min välein, ja näytteen typpipitoisuus mitattiin välittömästi. Näytteet otettiin sekä sisään menevästä että ulos tulevasta lietteestä, jolloin saatiin määritettyä tornin lietteestä erottama typpimäärä. Typen mittaamiseen lietteestä käytettiin Orion 95-12 - ammoniumelektrodia, joka yhdistettiin Orion pH/mV –mittariin (Orion Star A214 pH/ISE/mV/RmV/ORP/lämpötila). Ammoniumelektrodissa oli vettähylykivä puoliläpäisevä kalvo, joka mittasi ammoniakkin paine-eron elektrodin sisänesteen ja näytteen välillä. Valmistajan mukaan elektrodin toiminta-alue oli välillä 0,01 ppm NH_3 ja 17 000ppm NH_3 . pH/mV-mittarin mitta-alue oli ± 2000 mV, 0,05% / 2 mV virhemarginaalilla. Mittatulos luettiin mittarista millivolteina ja kirjoitettiin ylös. Mittaaminen suoritettiin vertailumenetelmällä, jossa mittari kalibroitiin ensin tunnetulla ammoniumtypenpitoisuudella. Tunnetulla pitoisuudella tehdystä mittauksista laskettiin kalibroitikäyrä, jota käytettiin mittauksissa. Kalibroitiliuokset tehtiin laboratoriossa.

4.4.1 Ammoniumelektrodin kalibrointi

Ennen mittauksia tehtiin ammoniakkielektrodille ohjeen mukainen kalibrointi. Vertailuliuoksiksi valmistettiin 1, 10, 100 ja 1000 mg/l typpeä sisältävät liuokset. Liuosten valmistukseen käytettiin ammoniumsulfaattia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), liuokset valmistettiin valmistajan ohjeen mukaisesti (Thermo Fischer Scientific 2010.). Ennen erotuskokeen mittausta mitattiin kalibrointi-arvot, jota varten jokaista tunnettua pitoisuutta (1, 10, 100, 1000 mg/l) typpeä sisältävää liuosta mitattiin 40 millilitraa mittalaseihin. Tämän jälkeen mittalaseihin lisättiin 5 ml 10 M natriumhydroksidi-liuosta, jotta kaikki ammoniumtyppi olisi kaasumuodossa. Mittalasit peitettiin muovilla, jotta ammoniakkikaasu ei haihtuisi mittalasista. Mittauksen aikana kalibroitiliuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla ja elektrodin mittaama tulos (mV) merkittiin muistiin. Jokaista 4 pitoisuutta vastaava elektrodinarvo (mV) käsiteltiin excel-taulukko laskentaohjelmassa. Taulukkolaskennan avulla muodostettiin kalibroitiihtälö (kuva 6), jonka avulla voitiin laskea varsinaisissa mittauksissa saatu arvo.



Kuva 7. Ammoniumpitoisuuden kalibrointimittaus, referenssikäyrä sekä referenssiyhtälö selityksasteineen.

Lietteen sisältämä ammoniumtyppi määritettiin siten, että torniin sisään menevästä ja ulostulevasta lietteestä otettiin mittalasiin 40 ml näyte, joka peitettiin muovilla, lietteessä oleva ammoniakkikaasu ei pääse haihtumaan. Lietenäyte laitettiin magneettisekoittajaan ja näytteestä mitattiin pH. Tämän jälkeen näytteestä mitattiin NH_3 -pitoisuus, näytteeseen lisättiin 5 ml 10M NaOH-liuosta pH:n nostamiseksi. Korkeassa pH:ssa näytteen kaikki ammoniumtyppi on ammoniakkikaasuna. Molemmat tulokset ammoniumelektrodilla mitatut tulokset (mV) merkittiin ylös. Kalibrointiyhtälön avulla voitiin laskea ammoniumtypen määrä. Torniin sisään menevän ja ulostulevan lietteen ammoniumtyypipitoisuus mitattiin kerran tunnissa lietteen käsittelyn yhteydessä. Torniin sisään menevän ja ulostulevan lietteen ammoniumtyypipitoisuuksien erotuksesta laskettiin kuinka paljon ammoniumtypenpitoisuus oli erotustornissa muuttunut.

4.4.2 Lietteen pH:n mittaaminen

Lietteen pH-mittauksissa käytettiin Orion pH-elektrodia ja Orion pH/mV -mittaria (Orion Star A214 pH/ISE/mV/RmV/ORP/T/Lämpötila). pH mitattiin samasta näytteestä kuin ammoniumtyypipitoisuus. pH määritettiin ennen ammoniumtypen pitoisuuden mittaamista,

sillä kokonaistyyppiä määritettäessä näytteen pH muuttui. pH-mittauksessa elektrodi asetettiin näyteastiaan ja astia peitettiin mittauksen ajaksi. Tulokset merkittiin muistiin. pH arvoa käytettiin arvioimaan pH:n nostoon käytetyn kemikaalin tehoa sekä lietteessä olevan ammonium-ionimäärän arviointiin. pH-mittalaite tarkistettiin referenssiluoksilla (pH 4,01, pH 7 ja pH 10.01), sekä tarvittaessa kalibroitiin käyttöohjeen mukaan. (Thermo Scientific)

4.5 Tulosten käsittely

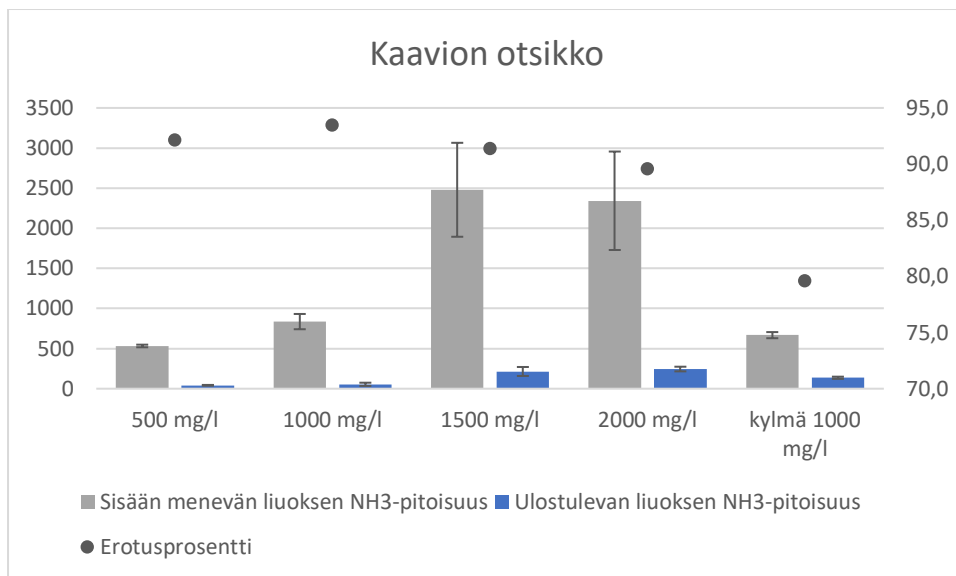
Ammoniumelektrodin ja pH-elektrodin lukemat kirjattiin manuaalisesti ylös. Ammoniumin määrä laskettiin excel-taulukkolaskenta ohjelmaa käyttäen referenssiyhtälöstä saadulla kaavalla. Typenerotuslaitteistoon menevän ammoniumtypen määrän ja laitteistosta tulevan ammoniumtypen määrän erotus laskettiin ja tämän avulla arvioitiin laitteiston tehokkuutta Yhden päivän ammoniumtypen mittauksista (2-6kpl) laskettiin päivän kokeelle keskiarvo. Tiedonkeruulaite tallensi lämpötilan suoraan celsiusasteina (C°).

5 Tulokset

5.1 Esikokeet strippaustornin toimivuuden tarkistamiseksi

Tornin vettymisasteen parametreina käytettiin USEPA:n suosituksia, jolloin torniin menevän neste/ilma-suhde oli 1:1000 (USEPA 2000). Esikokeiden tuloksia esitelty kuvassa 8.

Esikokeiden perusteella pääteltiin, että tornia kannattaa lämmittää, sillä ilman lämmitystä erotusprosentti oli huonompi kuin lämmitetyssä tornissa (kuva 8). Esikokeissa käytetty ilman/nesteen -suhde 1:1000. Puhtaasta ammoniumsulfaattiliuoksesta saatiin erotettua vähintään 89,6 % ammoniumtypestä. Esikoe osoitti laitteen toimivan suunnitellusti ja kokeet varsinaisella lietteellä voitiin aloittaa. Jokaisella pitoisuudella tehtiin 6 mittausta per pitoisuus ja lämmittämättömässä kokeessa oli 4 mittausta.



Kuva 8. Typenerotuksen tehokkuus ammoniumsulfaattikokeissa. Viiteliuokset 500, 1000, 1500 ja 2000 mg/l sekä lämmittämätön 1000 mg/l ammoniumtyppeä. Jana kuvaa tulosten vaihteluväliä.

5.2 Lämpötilan ja ilmamäärän mittaaminen

Lämpötila pysyi mittauksissa 1 C° vaihteluvälillä vakiona. Sisään menevän lietteen lämpötila 42 C° ± 1 C°. Tornin keskeltä mitattu lämpötila oli 20 C° ± 1 C°. Tornista ulostulevan ilman lämpötila oli 20 C° ± 1 C°. Ilmanvirtaus vaihteli välillä 18,9 l/s... 20,2 l/s. Lämpötila ja ilmamäärä pyrittiin pitämään vakiona ja tässä onnistuttiin hyvin.

5.3 Kokeet lietteellä

Aikaisemmissa tutkimuksissa (Uusi-Laurila 2007) todettiin, että 0,5 kg magnesiumoksidia (MgO) riitti fosforin saostamiseen lietteestä, joten myös tekemissämme typenerotuskokeissa oli pyrkimys olla käyttämättä magnesiumoksidia tätä enempää. Ensimmäisessä koesarjassa (taulukko 5) pH kohotettiin käyttämällä ainoastaan magnesiumoksidia. Koesarjoissa 2–4 käytettiin myös kalsiumhydroksidia (Ca(OH)₂).

Taulukko 5. Lietteellä tehtyjen ammoniumtypenerotuskokeiden tulokset ja käytetyt kemikaalit. Ammoniumtypen poistuma jokaisesta erotuskokeesta. PH arvot ennen ja jälkeen erotusta.

Koe	Kemikaali	Määrä kg/m ³	IN		OUT		(NH ₃) _{KOK1} poistuma	
			pH	(NH ₃) _{KOK1} mg/l	pH	(NH ₃) _{KOK1} mg/l	mg/l	%
1.1	MgO	2	8,8	1220,3	8,7	678,8	541,4	44,4
1.2	MgO	2	8,6	756,1	8,7	476,8	279,3	36,9
1.3	MgO	2	8,8	653,2	8,7	335,1	318,1	48,7
2.1	Ei	Ei	8,4	1196,0	8,4	855,9	340,0	28,4
2.2	MgO	0,5	8,6	1201,9	8,6	873,3	328,6	27,3
2.3	MgO	0,5	8,6	1295,1	8,4	956,9	338,1	26,1
2.4	MgO+Ca(OH) ₂	0,5 ja 7,5	9,1	1419,9	8,8	682,2	737,6	52
3.1	MgO	1	8,7	1077,6	8,6	739,7	337,8	31,4
3.2	MgO+Ca(OH) ₂	1 ja 5	9,3	992,1	9,0	489,7	502,3	50,6
3.3	MgO+Ca(OH) ₂	1 ja 5	8,9	993,8	8,7	575,6	418,1	42,1
3.4	MgO+Ca(OH) ₂	1 ja 5	8,8	784,6	8,7	472,3	312,3	39,8
3.5	MgO+Ca(OH) ₂	1 ja 5	9,3	1024,5	9,0	399,8	624,6	61
4	Ei	Ei	8,4	1569,7	8,6	1079,5	490,1	31,2
4.1	Ca(OH) ₂	1	8,5	1927,0	9,0	890,9	1036	53,8

1 (NH₃)_{KOK} = kokonaisammoniumtyyppi

Mikrobiologisesti käsitellystä lietteestä päästiin parhaimmillaan 61 % erotustehokkuuteen (taulukko 5). Yleisesti lietteen pH laski typenerotuksessa, mutta kahdessa erotuskokeessa (1.2 ja 4.1) lietteen pH nousi. Ensimmäisessä koesarjassa 3 erotuksella saatiin poistettua 72% ammoniumtypestä. Toisessa koesarjassa neljällä erotuksella 42 % ammoniumtypestä. Kolmannessa koesarjassa oli viisi erotusta ja ammoniumtypen poistuma 62%. Neljännessä koesarjassa poistui tyypeä 43 %. Koesarjojen kokeissa pH ei aina noussut kemikaalien käytöstä huolimatta. Kokeiden 2.3 ja 2.4 sekä 3.1 ja 3.2 välillä kemikaaleilla oli suurin vaikutus lietteen pH:n. Jokaisessa kokeessa ammoniumtypen määrä lietteessä väheni erotuksessa

6 Tulosten tarkastelu

Esikokeet sujuivat hyvin ja tornin parametrejä etsiessä opittiin myös mittaustekniikasta. Tuloksissa havaittiin 1500 mg/l liuoksella poikkeavia mittaustuloksia, joiden mukaan ammoniumtyppeä olisi liuoksessa yli 2000 mg/l. Poikkeamaan ei löytynyt selitystä, joten kyseessä lienee virhe mittauksessa tai liuoksen valmistuksessa. Ammoniumkloridiliuoksen pH nousi hyvin NaOH-liuoksella ja typenerotus onnistui hyvin. Ammoniumtyypipitoisuudella 1000 mg/l tehtiin useita kokeita, joilla testattiin tornin toimintaa, mutta näistä kokeista ei jäänyt muistiinpanoja. Kokeiden tuloksena kuitenkin päätettiin 1000:1 ilma neste-suhde sekä torniin menevän nesteen lämmittäminen. Neste ilma-suhde 1000:1 on mainittu kirjallisuudessa (Usepa 2000).

Esikokeissa puhtaalla ammoniumkloridiliuoksella päästiin joka 90 prosentin erottelukykyyneen kokonaistypen osalta. Mikrobiologisesti käsitellyllä sianlietteellä paras erottelukyky oli 60 % kokonaistyppeä. Laitteiston toiminta on voimakkaasti riippuvainen sekä laitteistoon pumpattavan lietteen lämpötilasta että pH:sta. Lämpötilan ja pH:n nousun vaikutus erotustehokkuuteen on todettu myös muissa tutkimuksissa (Liao 1995, Bonmati 2002, Lauren 2013).

Sianliete puskuroi pH:n nostoa ja tehokkaaseen typenpoistoon vaadittava kemikaalimäärä nousee korkeaksi (Sommer ja Husted 1995). Aikaisemmissa kokeissa todettua tukkeutumisongelmaa (Bonmati 2002) ei typenerotustornissa havaittu. Lämpötilan nosto ei suuressa mittakaavassa ole järkevää. Laboratoriomittakaavassa kylmästä sianlietteestä on erotettu typpeä tehokkaasti korkealla pH:lla (Liao 1995).

Kokeissa tehtiin yhteensä neljä koesarjaa, joissa samaa lietettä ajettiin useaan kertaan tornin läpi. Tornin typenerotustehokkuus oli parhaimmillaan, kun pH-arvon nostoon käytettiin kalsiumhydroksidia. Kemikaalilla ei ole merkittävää vaikutusta pH:n nostoon (Markou 2017), toisaalta sianlietteessä on puskuroivia ominaisuuksia (Sommer 1995). Kalsiumhydroksidi on kuitenkin edullista eikä kokeessamme havaittu samaa sakkauttavaa

vaikutusta kuin aikaisemmissa erotuskokeissa (Markou 2017 Liao 1995). Magnesiumoksidin kyky nostaa pH oli huonompi kuin kalsiumhydroksidilla, mutta mahdollinen struviitin muodostuminen poistaisi lietteestä myös fosforia. Havaittavaa struviitin muodostusta ei kuitenkaan ollut. Kirjallisuudesta löytyy esimerkki struviitin käytöstä jäteveden pH:n nostoon ennen ilmastusta (Kabbadasli 2000). Pelkän struviitin muodostamiseen riittäisi myös merivesi, mutta erotusta tehostavaa pH vaikutusta merivedellä ei saada aikaiseksi (Rubio-Rincón 2014). Mikrobiologisesti käsitellyn sianlietteen ominaisuudet poikkeavat raan sianlietteen ominaisuuksista paljon (Alitalo 2015).

Parhaimmillaan yhden tornin erotustehokkuus oli yli 60 % (koe 3.5) ja huonoimmillaan 26 % (koe 2.3), tämä on linjassa muiden ammoniakkin strippauskokeiden kanssa (Bonmati 2002, Adam 2019). Koejärjestelyllä pyrittiin tilamittakaavaan ja jatkuvatoimiseen laitteistoon. Ammoniakki kaasun osuus ammoniumtypestä liuoksessa, jonka pH on 9 ja lämpötila 35 C°, on noin 70 % (Fricke 2007). Tämän perusteella lietteestä erotettavissa ollut ammoniumtyyppi erottui tässä kokeessa.

Tutkimus toi uutta tietoa mahdollisuuteen käyttää teknologiaa ammoniumtypen erotteluun. Laitteiston kustannukset on syytä selvittää. Kustannuksia syntyy lietteen lämmittämisestä sekä kemikaaleista. Typenerotuslaitteen tehokkuus on huono ilman lämmitystä tai kemikaaleja. Huonollakin erotustehokkuudella voidaan saada merkittäviä määriä ammoniumtypeä talteen. Lannoitteiden hinta seuraa vahvasti energian hintaa, joten jossain vaiheessa tällainen laitteisto on todennäköisesti käyttökelpoinen.

Mikrobiologisesti käsitelty sianlietelanta on heikosti emäksinen (pH 9), jolloin 20 C° lämpötilassa noin kolmasosa ammoniumtypestä on kaasuna. Typenerotusprosessia lietteen pH laskee ja lopun typen voisi sitoa nesteeseen happamoittamalla lietettä niin, että suurin osa ammoniumtypestä lietteessä ammoniumioneina.

7 Johtopäätökset

Yksinkertainen ja toimintavarma maatilakokoluokan ammoniumtypenerotus torni rakennettiin suunnitelman mukaisesti. Ja laitteisto toimi tavoitteen mukaisesti koko tutkimuksen ajan ilman ongelmia. Laitteiston rakentamisessa onnistuttiin hyvin.

Työssä selvitettiin laitteiston toimintaparametrit. Ammoniumtyyppi erotettiin sekä ammoniumsulfaattiiluoksesta että mikrobiologisesti käsitellystä sianlietteestä tehokkaasti.

Laitteen tehokkuus on riippuvainen nesteen pH:sta ja lämpötilasta sekä torniin menevän nesteen ja ilman suhteesta. Kaikkia parametreja on yksinkertaista säätää.

Jatkossa tulee tutkia laitteiston käyttöä tilamittakaavassa sekä laitteiston käytöstä aiheutuvia kustannuksia. Ammoniumtypen lisäksi fosforin sakkauttaminen struviitiksi laitteiston pH:n noston yhteydessä on tarpeellista selvittää

8 Kiitokset

Kiitän kaikkia projektiin osallistuneita ja projektin mahdollistanutta Luonnonvarakeskusta (ent MTT), tohtori Anni Alitaloa, professori Erkki Auraa sekä tutkimusteknikko Risto J. Seppälää avusta ja mahdollisuudesta osallistua projektiin.

Kiitokset professori Laura Alakukulle työnohjauksesta ja hyvistä neuvoista.

Erityiskiitokset perheelleni pitkän tien mahdollistamisesta ja kannustuksesta työn loppuunsaattamiseksi.

Lähteet

Adam, M. R., Othman, M. H. D., Abu Samah, R., Puteh, M. H., Ismail, A. F., Mustafa, A., Rahman A., M. & Jaafar, J. 2019. Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development. *Separation and Purification Technology* 213: 114-132.

Alasuutari, S. 2007. Maatilat ja karjanlanta. Työtehoseuran tutkimuksen tiedote, Luonnonvara-ala: *Maatalous* 2/2007 (596). Rajamäki: Työtehoseura. 8 s.

Alitalo, A., Nikama, J. & Aura, E. 2015. Fate of faecal indicator organisms and bacterial diversity dynamics in a series of continuously fed aerated tank reactors treating dairy manure. *Ecological Engineering* 81: 363-372.

Bonmati, A. & Flotats, X. 2002. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management* 23: 261-272.

Bohn, H. , McNeal, B., O'Connor, G. *Soil Chemistry*. 2001. 3rd edition. John Wiley&Sons. New York. 307 s.

Chen G. 2003. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38: 11-41

Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M-J, Ortiz I. 2007. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 144:715-719

Cath, T. Y. ,Childress, A E. , Elimelech, Menachem. 2006, Forward Osmosis: Principles, applications, and recent developments, *Journal of Membrane Science* 281: 70-87

Culp R., Wesner G., Mack G., Gordon L. 1978. *Handbook of advanced wastewater treatment* 2nd edition. NY USA: Van Nostrand Reinhold Co. 632 s.

Ding Z. , Liu L. , Li, Z. , Ma, R. , Yang Z. 2006. Experimental study of ammonia removal from water by membrane distillation (MD): The comparison of three configurations, *Journal of Membrane Science* 286: 93-103.

Fricke, K., Santen, H., Wallmann, R., Hüttner, A. & Dichtl, N. 2007. Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW. *Waste Management* 27: 30-43.

Foladori, P., Laura, B., Gianni, A. & Giuliano, Z. 2007. Effects of sonication on bacteria viability in wastewater treatment plants evaluated by flow cytometry—Fecal indicators, wastewater and activated sludge. *Water Research* 41: 235-243.

Grönroos J. , Nikander A. , Syri S. , Rekolainen S. , Ekqvist M. 1998. Maatalouden ammoniakkipäästöt. Suomen Ympäristö 206. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus. 68 s.

Heinonen, R. ,Hartikainen, H. ,Aura, E. , Jaakkola, A. , Kemppainen, E. 1992. Maa, viljely ja Ympäristö. Porvoo: Werner Söderström Osakeyhtiö, Porvoo, 334 s.

Helsingin Seudun Ympäristöpalvelut - kuntayhtymä. 2019. Jätevedenpuhdistus pääkaupunkiseudulla 2018. HSY:n julkaisu 3/2019. 23 s.

Laureni, M., Palatsi, J., Llovera, M. & Bonmatí, A. 2013. Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium - sulfate solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 88: 1654-1662

Lei X., Maekawa T. 2007. Electrochemical treatment of anaerobic digestion effluent using a Ti/Pt–IrO₂ electrode. *Bioresource Technology* 98: 3521-3525

Lei X., Fujimaki H., Lu Y., Zhang Z., Maekawa T. 2007. Ammonia removal from pretreated methane fermentation effluent through a soil trench system: A column experiment. *Chemosphere* 66: 2077-2086.

Liao P.H , Chen A. ,Lo K. V. 1995. Removal of Nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresource Technology* 54: 17-20.

Luonnonvarakeskus 2019. Kaikki irti lannasta – Opas hyvään lannankäsittelyyn. 2019. 16s

Luonnonvarakeskus 2020. Tilastotietokanta.

<http://statdb.luke.fi/PXWeb/pxweb/fi/LUKE/?rxid=dc711a9e-de6d-454b-82c2-74ff79a3a5e0> Julkaistu 1.2.2020. Viitattu 1.4.2020.

Luostarinen, S., Grönroos, J., Hellstedt, M., Munther, J. & Nousiainen, J. 2017. Suomen normilanta -laskentajärjestelmän kuvaus ja ensimmäiset tulokset. Helsinki: Luonnonvarakeskus. 56 s.

Luostarinen, S., Paavola, T., Ervasti, S., Sipilä, I. & Rintala, J. 2011. Lannan ja muun eloperäisen materiaalin käsittelyteknologiat: HYÖTYLANTA-tutkimusohjelman kirjallisuuskatsaus. MTT raportti 27. Jokioinen: MTT. 64 s.

Kabdaslı, I., Tünay, O., Öztürk, İ., Yılmaz, S. & Arıkan, O. 2000. Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation and air stripping. Water Science and Technology 41:237-240.

Kajosaari, E. 1981. Vesihuolto. Hki: Suomen rakennusinsinöörien liitto 456 s

Markou, G., Agriomallou, M. & Georgakakis, D. 2017. Forced ammonia stripping from livestock wastewater: The influence of some physico-chemical parameters of the wastewater. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 75: 686.

Masse L., Massé D.I., Pellerin Y. 2007. The use of membranes for the treatment of manure: a critical review. Biosystems Engineering 98: 371-380.

Menzi, H. 2002. Manure management in Europe: Results of a recent survey in Teoksessa: Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture RAMIRAN, (proceedings of the 10th international conference of the RAMIRAN Network 2002). Slovak Republic: University of Veterinary Medicine Research Institute of Veterinary Medicine. P. 93-102

Merkel, James A. Managing livestock wastes. 1981. Connecticut: The Avi publishing company. Westport. 419s.

Ni, J. 1999. Mechanistic models of ammonia release from liquid manure: A review. Journal Of Agricultural Engineering Research 72:1-17.

O'Farrell, T. P., Frauson, F. P., Cassel, A. F. & Bishop, D. F. 1972. Nitrogen Removal by Ammonia Stripping. Journal - (Water Pollution Control Federation 44:1527-1535

Pelto-Huikko T. 2006. Sian lietalan käsittelymenetelmän kehittäminen. Diplomityö Tampereen Teknillinen Yliopisto 109 s

Rubio-Rincón, F., Lopez-Vazquez, C., Ronteltap, M. & Brdjanovic, D. 2014. Seawater for phosphorus recovery from urine. Desalination 348: 49-56.

Rvtpe 2020. Hiflow® Ring. www.rvtpe.com/en/products/random-packings/hiflow-ring/

Julkaistu 2020. Viitattu 4.2.2020.

Sinnot, R. K., J.M. Coulson, ja J.F. Richardson. 2005. Chemical Engineering design. 4th ed. Oxford: Elsevier Butterwoth-Heinemann. 1038 s.

Sommer, S. G. & Husted, S. 1995. The chemical buffer system in raw and digested animal slurry. The Journal of Agricultural Science 124: 45-53.

Thermo Fisher Scientific. 2010. High Performance Ammonia Ion Selective Electrode User Guide. 53s. <https://www.thermofisher.com/document-connect/> Julkaistu 2020. Viitattu 1.4.2020.

United States Environmental Protection Agency (USEPA) 2000. Wastewater technology fact sheet ammonia stripping. EPA 832-F-00-019. Washington D.C. 4 s.

Uusi-Laurila, M. 2007. Sian lietalan fraktiointimenetelmän kehittäminen. Pro gradu-tutkielma. Helsingin yliopisto, Bio- ja Ympäristötieteellinen tiedekunta, Ympäristönsuojelutiede. 72 s.

Valtioneuvosto 2014. Valtioneuvoston asetus eräiden maa- ja puutarhataloudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamisesta. Asetus 1250/2014. Annettu 1.4.2015. Finlex® sähköinen säädöstietopankki: <https://www.finlex.fi/fi/laki/smur/2014/20141250> Viitattu 1.4.2020.

Valtioneuvosto 2017 Valtioneuvoston asetus talousjätevesien käsittelystä viemäriverkostojen ulkopuolisilla alueilla. Asetus 157/2017. Annettu 3.4.2017. . Finlex® sähköinen säädöstietopankki: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2017/20170157> Viitattu 1.4.2020.

Valtion ympäristöhallinto. Vesistöjen ravinnekuormitus ja luonnon huuhtouma. <https://www.ymparisto.fi/fi->

[fi/kartat ja tilastot/vesistöjen kuormitus ja luonnon huuhtouma](#). Julkaistu 30.8.2013, päivitetty 10.9.2019. Viitattu 1.4.2020

Wang, S., Wu, X., Wang, Y., Li, Q. & Tao, M. 2008. Removal of organic matter and ammonia nitrogen from landfill leachate by ultrasound. *Ultrasonics - Sonochemistry* 15: 933-937.

Zhang, L., Lee, Y. & Jahng, D. 2012. Ammonia stripping for enhanced bimethanization of piggery wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 199-200: 36-42.

Zhang, R.H., Day D.L., Christianson L.L., Jepson W.P. 1994. A Computer model for predicting ammonia release rates from swine manure pits. *Journal of Agricultural Engineering Research* 58: 223-229.